フッ素ドーピング石英ガラスの ^{19}F -NMRによる構造解析

米森重明・増井暁夫・能代 誠

(旭硝子(株) 研究開発部)

Structural Study of Quartz Glasses Doped with Fluorine by ^{19}F -NMR

Shigeaki YONEMORI, Akio MASUI and Makoto NOSHIRO

(Research Development Division, Asahi Glass Co., Ltd.)
(Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221)

The chemical structures of fluorine doped into two types of quartz glasses synthesized by CVD method were examined with a high resolution ^{19}F -NMR spectrometer. Longitudinal relaxation times (T_1) of the fluorine in SiO_2 :F glasses were seven times longer than those in the glasses doped with boron and fluorine. Though the difference of the chemical shifts was slight (~ 3 ppm), fluorine nuclei in SiO_2 :F glasses were shifted downfield from those in SiO_2 :B:F glasses. Therefore, the environments of fluorine nuclei in the two types of glasses were considerably different. It was suggested that the fluorine was probably bonded to the boron in SiO_2 :B:F glasses, while the fluorine was bonded to the silicon in SiO_2 :F glasses.

[Received February 14, 1986]

Key-words: Quartz glass, ^{19}F -NMR, Chemical shift, Relaxation time, Fluorine dope

1. 緒 言

CVD法で製造される石英ガラスは、その光学的特性を活かし、光ファイバーなどに用いられている。光ファイバーのコア部分より低屈折率とするためフッ素、ホウ素などが少量添加され、クラッド部分として使用されている。このうちフッ素ドーピング石英ガラスとホウ素・フッ素ドーピング石英ガラスを別個にクラッドとして使用した場合、放射線(γ 線)に対する特性変化・伝送損失低下が大きく異なる¹⁾。このことは、両ドーピングガラス中のフッ素の結合状態に差があることを予想させる。フッ素ドーピングガラス中ではフッ素原子はケイ素原子に直接結合しているであろうが(構造式1)、ホウ素・フッ素ドーピングガラス中ではケイ素あるいはホウ素原子のどちらかに結合する可能性があり、この2種(構造式2, 3)のどちらか若しくは両者の混在した構造であると考えられる。この構造の差を直接的に検出するためフッ素(^{19}F)のNMRを測定・検討した。

ガラスのNMRによる解析は、Brayら²⁾によるホウ素の配位数の解析、著者³⁾らによるフッ素の定量等があるがこれらは広幅NMRによる測定であった。また固

体高分解能NMR(MAS法)の進歩によりケイ素⁴⁾・ホウ素⁵⁾などの測定もなされるようになってきたが、高分解能型でガラス中のフッ素を測定した例はほとんどない。

溶液高分解能NMRも高磁場の超伝導型を使用すれば感度が著しく高いこと、フッ素核(^{19}F)の天然存在比は100%であり測定核種として感度が高いことから、溶液用の高分解能NMR装置でも固体のままでガラス中のフッ素が高分解能で測定でき、フッ素原子の状態分析が可能となると考え検討を行った。

2. 実験方法

実験に使用したガラスはCVD法で作製し、3mm ϕ ×5cmのロッド状に熱処理したものをを用いた。製造条件とフッ素含有量などを表1に示す。ホウ素、フッ素量は炭酸ナトリウムで融解後、それぞれICP、フッ素イオン電極⁶⁾により定量した。モデル試料として無水ホウ酸(3.48g, 純正化学)とフッ化リチウム(0.65g, 半井薬品)をバーナー上で加熱融解したものを使用し、フッ化ナトリウム(和光純薬工業)、フルオロホウ酸ナトリウム(橋本化成)は一級試薬を直接用いた。

NMR装置は日本電子製GX-400型に ^{19}F 専用プローブ(5mm ϕ)を用い、ガラスロッドを直接プローブ内にぶらさげることにより測定した。粉末試料はパイレックス製試料管(5mm ϕ)を使用した。観測周波数は376.18MHz、観測幅は100kHz, 200kHzで、ガラスロッドでは400~4500回の積算を行い、ケミカルシフトはク

Table 1. Chemical composition of quartz glass samples doped with fluorine prepared by CVD method.

Sample	Dopant	Molar ratio of CVD gas* (Si/B/F)	Fluorine Content (wt%)	Molar ratio in glass (Si/B/F)
B	BCl ₃	1/0.2/0	—	1/0.4/0
BF-1	BF ₃	1/1.2/3.6	1.24	1/0.21/0.05
BF-2	BF ₃	1/1.8/5.4	1.47	1/0.28/0.06
F-1	SiF ₄	1/0/2.4	1.50	1/0/0.048
F-2	SiF ₄	1/0/3.6	1.75	1/0/0.066
SBF-1	BCl ₃ , SiF ₄	1/0.6/1.8	1.20	1/0.15/0.04
SBF-2	BF ₃ , SiF ₄	1/1.2/5.4	1.45	1/0.14/0.05

* Raw materials: SiCl₄, O₂, dopant.

ロトリフルオロメタンを外部基準として δ (ppm) で表した。緩和時間 T_1 の測定は反転回復法 (180° - τ - 90° パルス) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 NMR の測定条件

ガラスロッド中にはフッ素が 1.5 wt% 程度しか含まれていないため、フッ素量の多い結晶中のフッ素の NMR を測定し、測定条件を決定した。フッ化ナトリウム、フルオロホウ酸ナトリウムを通常の溶液測定の条件で測定した NMR スペクトルが図 1 である。-170 ppm 付近に非常にブロード (NaBF₄ で半値幅約 20 kHz) であるがピークを観測することができ、高分解能型 (溶液測定用) NMR を用いることにより、固体中のフッ素の ¹⁹F-NMR スペクトルが測定できることが分かった。

次に LiF/B₂O₃ 融解物の測定を行った。通常の測定条件で測定した NMR スペクトルが図 2 (a) である。非常に S/N 比の悪いスペクトルであり、プローブ部分から生じるバックグラウンドと一致した。種々条件を検討した結果、核の緩和現象に影響してくる測定の繰り返し時間 (Pulse Delay, 以下 PD と略す) を通常の 2 秒間から 30 秒間へと非常に長く設定し核の飽和現象を避けることにより、図 2 (b) に示すように -140 ppm 付近にやはりブロードなピークを検出することが可能となった。常磁性物質を添加すると核の緩和現象が速くなり繰り返し時間を短縮できる³⁾ことから、鉄を少量添加し溶解した試料の測定を行ったところ (図 2 (c)), PD を 2 秒間に設定しても図 2 (b) と同様のスペクトルが測定でき核の緩和現象が影響していることが分かった。

図 2 (a) で示したバックグラウンドはフッ素量の少ないガラスロッドを測定する際にピークの検出を妨害するため、プローブの改造を行い、バックグラウンドのレベルを低減した。更に観測範囲を通常の 100 kHz (約 270 ppm) の幅で行ってきたが、シグナルの折り返しを避けピーク位置の識別を明確にするため、広帯域の AD コンバーター (200 kHz 幅, 約 530 ppm) へと交換し測定

Fig. 1. ¹⁹F-NMR spectra of polycrystalline samples measured with pulse delay of 2 s.(a) NaF, (b) NaBF₄ **Fig. 2.** ¹⁹F-NMR spectra of LiF/B₂O₃ fused materials measured with (a) pulse delay of 2 s, (b) 30 s, and of the material doped with Fe measured with pulse delay of 2 s (c).

Fig. 3. ^{19}F -NMR spectra of glass samples (PD 30 s).

することとした。

以後測定の一連の繰り返し時間を十分長く (30 秒間) 設定し測定を行った。

3.2 石英系ガラス

表 1 に示したガラスロッドを 3.1 節の測定条件で測定した NMR スペクトルが図 3 (1) 及び図 3 (2) である。試料 B ではバックグラウンドのスペクトルと同じとなり、当然ながらフッ素は検出されない。三フッ化ホウ素をドーパントとして用いた試料 BF-1, BF-2 では -120 ppm 付近にブロード (半値幅 8.0 kHz) ではあるが明確にピークを示すのに対し、四フッ化ケイ素をドーパントとした試料 F-1, F-2 では明瞭なピークが観測されなかった。B・F ドープガラスと F ドープガラス

中のフッ素の含有量は同程度であり、NMR において両ガラス中のフッ素の挙動に差があることが明らかとなった。ドーパントとして直接ホウ素-フッ素の結合のない三塩化ホウ素と四フッ化ケイ素を同時に用いた試料 SBF-1 でもピークが検出されることから、ガラス中でのフッ素原子の環境は BF-1, BF-2 と同じであると考え

Table 2. Relaxation time (T_1) of fluorine-19 nuclei in glasses.

Sample	T_1 value (sec)
BF-2 (B, F dope)	55.9
F-1 (F dope)	386

Fig. 4. ^{19}F -NMR spectra of glass samples doped with fluorine (PD 180 s).

Fig. 5. Expanded spectra of the glass sample doped with fluorine (F-2) and the glass sample doped with boron and fluorine (BF-2).

Table 3. ^{19}F chemical shifts of the glasses doped with fluorine.

Sample	Chemical shift (ppm)
BF-1 (B, F dope)	- 117.2
BF-2 (B, F dope)	- 116.6
F-1 (F dope)	- 114.3
F-2 (F dope)	- 114.8

えられる。また三フッ化ホウ素、四フッ化ケイ素を同時にドーパントとして用いた SBF-2 でも同様のピークが観測された。

F ドープガラスでピークが検出できないのは固体でみられる化学シフトの異方性のためピークの幅が広がり観測周波数範囲に明確にピークを持たないことや、観測周波数位置が適切でないことが考えられるが、溶液中の SiF_4 , BF_3 などが $-120 \sim -165$ ppm のケミカルシフト位置にピークをもつことや 200 kHz という広範囲を測定していることよりこの測定には十分であると思われる。そこで 3.1 節で考慮した核の飽和に着目し PD を 30 秒間から 180 秒間へと著しく長く設定し測定を行ったのが図 4 である。試料 F-1, F-2 とも BF-1 などと同様の位置に明確にピークを持つことが分かった。F ドープガラスと B・F ドープガラスのフッ素の NMR で大きく異なるのは核の緩和時間であると推定された。

3.3 緩和時間

B・F ドープガラスは F ドープガラスに比べフッ素核の緩和時間がかなり長いと予想されたので、反転回復法により縦緩和時間 (T_1) の測定を行った。

試料 BF-2 と F-2 の縦緩和時間を表 2 に示す。F ドープガラスは B・F ドープガラスに比較して約 7 倍の緩和時間であり、測定の PD が 30 秒間程度では核の飽和現象が生じ、ほとんどピークが検出できなかったこととよく対応する。核の緩和が双極子-双極子緩和を主な緩和機構であるとする、フッ素原子の隣接の核であるケイ素原子・ホウ素原子の緩和現象を反映しているものと思われる。ケイ素核の縦緩和時間はホウ素核に比べかなり長いこと⁷⁾と一致する。したがって F ドープガラス中のフッ素はケイ素に直接結合しており、B・F ドープガラス中のフッ素はケイ素よりもむしろホウ素に直接結合している可能性が高いといえる。

3.4 ケミカルシフト

F ドープガラスと B・F ドープガラスでフッ素原子の隣接原子 (結合) が異なれば緩和時間以外にケミカルシフト値にも差が生じるはずである。 BF_3 , SiF_4 などではかなりケミカルシフト値に差があることが知られている。

代表的な測定例を図 5 に示す。また他の試料のケミカルシフト値をまとめて表 3 に示す。F ドープガラス、B・F ドープガラス内でも若干の差があるが、F ドープガラス中のフッ素核のほうが低磁場側である。両者の差は 2~3 ppm という溶液の場合に比べ極めて小さい値ではあるが、有意なシフト差であるといえる。

4. 結 言

現在まで全く測定できなかったことのない高分解能型 NMR 装置を用いることにより、フッ素ドープ石英ガラスとホウ素・フッ素ドープ石英ガラス中のフッ素の状態に差があることを明らかにした。

- 1) フッ素ドープガラスのフッ素の縦緩和時間はホウ素・フッ素ドープガラスに比べ約 7 倍と非常に長い。
- 2) フッ素ドープガラスのフッ素のケミカルシフトはホウ素・フッ素ドープガラスのそれと差は小さいが異なる。

両ガラス中のフッ素原子の結合状態は大きく異なっており、フッ素ドープガラス中では Si-F 結合を形成しているのに対し、ホウ素・フッ素ドープガラス中では B-F 結合を形成しているものと推定される。

謝 辞 本研究の試料は大日本電線 (株) より提供をうけた。謝意を表する。

文 献

- 1) T. Gozen, H. Tanaka, A. Utsumi, T. Maeda and S. Okamoto, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomenon, Wilmington, U.S.A. (1984) p. 65.
- 2) P. J. Bray and E. J. Holupka, *J. Non-Cryst. Solids*, 71, 411-28 (1985).
- 3) 能代 誠, 実桐幸男, 窯協, 81, 576-79 (1973).
- 4) R. Dupree, D. Holland, P. W. McMillan and R. F. Pettifer, *J. Non-Cryst. Solids*, 68, 399-410 (1984).
- 5) S. Schramm and E. Oldfield, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1982, 980-81.
- 6) 能代 誠, 実桐幸男, 日化, 1972, 350-52.
- 7) E. A. Williams and J. D. Cargioli, "Annual Reports on NMR Spectroscopy" Vol. 9, Academic Press (1979) p. 221.